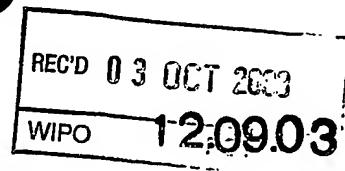


JP 03/11743

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 9月 18日

出願番号
Application Number: 特願 2002-271073

[ST. 10/C]: [JP 2002-271073]

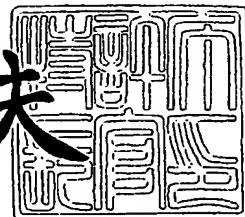
出願人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 11H140312

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 8/22

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社
特殊化学品事業部生産・技術統括部内

【氏名】 小西 淳

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社
特殊化学品事業部生産・技術統括部内

【氏名】 菅原 篤

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和電工株式会社
特殊化学品事業部生産・技術統括部内

【氏名】 光永 豊

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代表者】 大橋 光夫

【代理人】

【識別番号】 100118740

【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目13番9号

【弁理士】

【氏名又は名称】 柿沼 伸司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010227

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102656

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 塩素化ポリオレフィンおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィンを溶融し、混練した後に成形してペレットを得る工程、該ペレットを平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉体に粉碎する工程、および該粉体を塩素化する工程を含むことを特徴とする塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【請求項2】 前記塩素化する工程が、原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度よりも 10°C 以上低い温度で塩素化する第1の工程、塩素の供給を中断し、結晶融解ピーク温度から 5°C 低い温度を超える温度まで加熱して熱処理する第2の工程、および前記熱処理工程後の塩素化ポリオレフィンの結晶融解開始温度以上の温度で再度塩素化する第3の工程を含むものである請求項1に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【請求項3】 ポリオレフィンの密度が、 $0.91\sim0.93$ である請求項1または2に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【請求項4】 ポリオレフィンがポリエチレンである請求項1～3のいずれかに記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【請求項5】 ポリオレフィンが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量分布(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が 3.0 以下のポリエチレンである請求項4に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【請求項6】 ポリエチレンが直鎖状低密度ポリエチレンである請求項5に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の方法で製造された塩素化ポリオレフィンのDSC法結晶融解熱量が 30 J/g 以下であることを特徴とする塩素化ポリオレフィン。

【請求項8】 塩素含有量が $1.5\sim4.5$ 質量%である請求項7に記載の塩素化ポリオレフィン。

【請求項9】 塩素化ポリオレフィンの引張試験における伸びが 1500%

以上であり、かつガラス転移温度が-25℃以下である請求項7または8に記載の塩素化ポリオレフィン。

【請求項10】 塩素化ポリオレフィンが塩素化ポリエチレンである請求項7～9のいずれかに記載の塩素化ポリオレフィン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低温におけるゴム弾性および圧縮永久歪に優れた熱可塑性エラストマーとして好適な塩素化ポリオレフィンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

塩素化ポリオレフィンは、ポリエチレンなどのポリオレフィンを塩素化して得られる塩素化物である。塩素化ポリオレフィンは一般に、ABS樹脂や塩化ビニル樹脂の改質剤、電線シース用途として使用されているが、近年は熱可塑性エラストマーとしての用途も広がりつつある。

実際に、塩素化ポリオレフィンの特徴である耐油性、耐溶剤性、耐候性、柔軟性を活かし、ホースやシート、パッキング、自動車用のジョイント用のブーツなどの用途に使用されており、このような分野においては前述の特性だけでなく、たとえば耐熱性、対オゾン性、低温における良好なゴム弾性、圧縮永久歪や疲労強度の良いものが必要とされる。

【0003】

このような塩素化ポリオレフィンは、従来からポリオレフィンの粉体を水性懸濁し、反応温度、塩素量等をコントロールしながら塩素化することにより製造されてきた。

しかしながら、ポリオレフィンの粉体は、その粒子の中央部と外側では密度をはじめとした粒子の持つ特性は均一ではない。そのため、従来の塩素化ポリオレフィンは、ポリオレフィン粉体の不均一さがそのまま塩素分布の不均一さになるためと考えられるが、低温におけるゴム弾性がよいものが得られていなかった。

【0004】

その解決策として、原料のポリオレフィンの持つ結晶の融点に対して低い温度で塩素化する第1工程、結晶の持つ融点に対して高い温度で塩素の非供給条件下で熱処理する第2工程、さらに第2工程温度以下かつ結晶の持つ融点以下において最終塩素含有量まで塩素化する第3工程を経て製造する方法が知られている（例えば、特許文献1参照。）。

しかしながら、このような従来の方法で製造された塩素化ポリオレフィンは、特に低温におけるゴム弾性、圧縮永久歪、疲労強度という点で十分なものが得られていなかった。

【0005】

【特許文献1】

特公平3-66325号公報（第1-4頁）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温におけるゴム弾性、圧縮永久歪、疲労強度の優れた塩素化ポリオレフィンおよびその製造方法を提供することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記の課題を解決するため鋭意研究を重ねた結果、平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎したポリオレフィン粉体を原料として塩素化する製造方法を用いることにより、上記課題を解決しうることを見いだし、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は以下の（1）～（10）に示される塩素化ポリオレフィンおよびその製造方法に関する。

【0008】

（1）ポリオレフィンを溶融し、混練した後に成形してペレットを得る工程、該ペレットを平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粉体に粉碎する工程、および該粉体を塩素化する工程を含むことを特徴とする塩素化ポリオレフィンの製造方法。

（2）前記塩素化する工程が、原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度よりも $10\text{ }^\circ\text{C}$ 以上低い温度で塩素化する第1の工程、塩素の供給を中断し、結晶融解ピーク温度から $5\text{ }^\circ\text{C}$ 低い温度を超える

る温度まで加熱して熱処理する第2の工程、および前記熱処理工程後の塩素化ポリオレフィンの結晶融解開始温度以上の温度で再度塩素化する第3の工程を含むものである上記(1)に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

(3) ポリオレフィンの密度が、0.91～0.93である上記(1)または(2)に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

(4) ポリオレフィンがポリエチレンである上記(1)～(3)のいずれかに記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

(5) ポリオレフィンが、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量分布(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が3.0以下のポリエチレンである上記(4)に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

【0009】

(6) ポリエチレンが直鎖状低密度ポリエチレンである上記(5)に記載の塩素化ポリオレフィンの製造方法。

(7) 上記(1)～(6)のいずれかに記載の方法で製造された塩素化ポリオレフィンのDSC法結晶融解熱量が30J/g以下であることを特徴とする塩素化ポリオレフィン。

(8) 塩素含有量が15～45質量%である上記(7)に記載の塩素化ポリオレフィン。

(9) 塩素化ポリオレフィンの引張試験における伸びが1500%以上あり、かつガラス転移温度が-25℃以下である上記(7)または(8)に記載の塩素化ポリオレフィン。

(10) 塩素化ポリオレフィンが塩素化ポリエチレンである上記(7)～(9)のいずれかに記載の塩素化ポリオレフィン。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の塩素化ポリオレフィンの製造方法は、ポリオレフィンを溶融し、混練した後に成形してペレットを得る工程、該ペレットを平均粒径が500μm以下の粉体に粉碎する工程、および該粉体を塩素化する工程を含むことを特徴とする

すなわち、ポリオレフィンの粉体あるいはペレットを溶融し、混練して成形して得られたペレットを、平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎した粉体を原料とすることを特徴とする塩素化ポリオレフィンの製造方法である。ここでいう平均粒径とは、重量基準の50%粒子径で表したものであり、本発明で用いられる原料ポリオレフィンの平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ より大きくなると低温におけるゴム弾性が悪くなる。

【0011】

原料のポリオレフィンを溶融し、混練した後に成形してペレットを得る工程は、一般的には押出機のようなものを用いて行うものであるが、ポリオレフィンの製造プロセスから得られた粉末の原料を一旦溶融し、物理的なシェアをかけた後に冷却固化するという工程を経て成形物内を均一にするという目的が達成されるのであれば、その方法については特に制限はない。

【0012】

また、得られたペレットの粉碎については、衝撃式粉碎機よりも剪断式の粉碎機の方がポリオレフィンの粉碎には適しているが特に制限されるものではなく、粉碎後の平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下となるのであれば、その方法や粉碎機の種類についても特に制限されるものではない。

【0013】

本発明に用いることができるポリオレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィンの単独重合体、エチレンと α -オレフィンの共重合体もしくはこれら α -オレフィンの2種以上の共重合体などで結晶性の重合体が挙げられる。ここで共重合体とはランダムまたはブロックの共重合体が含まれる。また、これらのポリオレフィンは2種以上を併用することができる。

【0014】

前記のポリオレフィンは、密度が0.91～0.93であることが好ましい。また、ポリオレフィンは直鎖低密度ポリエチレンであることが好ましい。また、ポリオレフィンがポリエチレンであることが好ましく、さらにゲルパーミエーシ

ヨンクロマトグラフィーにより測定した重量平均分子量分布 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が3.0以下であるポリエチレンであることが好ましい。 M_w/M_n は1.6～2.8であることが好ましく、特に1.8～2.5が好適である。 M_w/M_n が1.6未満では加工性が低下することがあり、一方3.0を越えると機械的強度が低下することがあるので好ましくない。

【0015】

以上述べた条件を満たすポリオレフィンの例としては、例えば、周期律表IVB族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物からなるような、いわゆるメタロセン触媒を用いて重合して得られるものが挙げられる。周期律表第IVB族から選ばれる遷移金属としては、例えばジルコニウム、チタン、ハフニウムなどが挙げられる。また、有機アルミニウムオキシ化合物としては、例えば吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、例えば硫酸アルミニウム水和物、塩化マグネシウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて得られる従来公知のアルミノオキサンなどが挙げられるが、それらに制限されるものではない。

【0016】

次に前記の紺体を塩素化する工程としては、原料ポリオレフィンのDSC法による結晶融解開始温度以上で、かつ結晶融解ピーク温度よりも10℃以上低い温度で塩素化する第1の工程、塩素の供給を中断し、結晶融解ピーク温度から5℃低い温度を超える温度まで加熱して熱処理する第2の工程、および前記熱処理工程後の塩素化ポリオレフィンの結晶融解開始温度以上の温度で再度塩素化する第3の工程を含むものであることが好ましい。

塩素化する工程において、第1の工程では最終的に得られる塩素含有量の90%以下となるように塩素化することが好ましい。

【0017】

本発明の製造方法によって得られる塩素化ポリオレフィンのもつ結晶のDSC法融解熱量は30J/g以下であることが好ましく、DSC法融解熱量が30J/gを越える場合には低温におけるゴム弾性が悪くなることがある。

ここで、DSC法とは、示差走査熱量計 (differential scanning calorimeter) を用いる測定法 (JIS K7121およびK7122) である。

【0018】

また、得られた塩素化ポリオレフィンの塩素含有量は15～45質量%であることが好ましく、20～35質量%であることがさらに好ましい。塩素含有量が15質量%未満であっても、45質量%を超える場合であっても低温におけるゴム弾性が悪くなることがある。

また、塩素化ポリオレフィンの引張試験における伸びが1500%以上あり、かつガラス転移温度が-25℃以下であることが好ましい。

【0019】

【実施例】

以下に本発明を実施例および比較例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

なお、平均粒径はJIS Z8801に準じた網ふるいを用いてロータップ法によりふるい分け重量分率し、積算重量分率が50%の粒径を平均粒径とした。

引張強度、伸び、についてはJIS K6301に準拠した。Tgについては、高分子実験学 第12巻「熱力学的・電気的および光学的性質」(共立出版(株))のp. 74-77に記載された方法に準じて測定を行った。

【0020】

(実施例1)

日本ポリオレフィン(株)製ポリエチレンNF-364A(密度: 0.920、Mw/Mn: 2.0)のペレットをターボ工業(株)製ターボグラインダーで、平均粒径が0.45mmとなるように粉碎した。

100Lオートクレーブに水80L、分散剤としてアルキルジフェニルエーテルスルホン酸ナトリウム80g、団塊化防止剤としてポリスチレンスルホン酸ナトリウム80gを加え、そこに上記のように粉碎したポリエチレン10kgを投入した。

第1段の塩素化として、105℃で塩素含有量が15質量部%となるまで塩素化した。次いで、塩素ガスの供給を中断し、127℃まで加熱した後に110℃

まで冷却し、第2段の塩素化として温度110℃で塩素含有量が28質量%となるまで塩素化した。塩素化後、常法により水洗および乾燥を行って塩素化ポリエチレンを得た。

【0021】

試験片は該塩素化ポリエチレン100質量部に安定剤としてジオクチル錫マレート2質量部およびステアリン酸カルシウム1質量部を加え、130℃で5分間プラベンダーで混練りした後、温度170℃、圧力200kg/cm²の条件でプレス成形して試験片を得た。

【0022】

(実施例2～5)

表1に示した原料を用いて塩素化を行い、得られた塩素化ポリエチレンを用いて実施例1と同様にして試験片を作成した。

【0023】

(比較例1)

平均粒径が400μmであるポリエチレン紺体を原料として用い、粉碎を行わなかった以外は実施例1と同様にして塩素化を行い、得られた塩素化ポリエチレンを用いて実施例1と同様にして試験片を作成した。

【0024】

(比較例2)

表1に示した原料を用いて塩素化を行い、得られた塩素化ポリエチレンを用いて実施例1と同様にして試験片を作成した。

【0025】

【表1】

| | 原料の性質 | | | | 塩素化物の性質 | |
|-------|-----------|-------------------------|-------|------------|--------------|-----------|
| | 粉碎前 形状 | 密度 g/cm ³ | Mw/Mn | 平均粒径 μm | 結晶融解熱 J/g | 塩素化度 % |
| 実施例 1 | ペレット | 0.920 | 2.0 | 450 | 10 | 28 |
| 実施例 2 | ペレット | 0.920 | 2.0 | 420 | 1.0 | 28 |
| 実施例 3 | ペレット | 0.920 | 2.0 | 100 | 10 | 28 |
| 実施例 4 | ペレット | 0.920 | 2.0 | 100 | 1.0 | 28 |
| 実施例 5 | ペレット | 0.920 | 4.0 | 400 | 1.0 | 28 |
| 比較例 1 | 粉末 | 0.920 | 2.0 | 400 | 1.0 | 28 |
| 比較例 2 | ペレット | 0.920 | 2.0 | 800 | 1.0 | 28 |

【0026】

上記の方法によって得られた試験片について、引張強度、伸び、T_gを測定した。その結果を表2に示す。

【0027】

【表2】

| | 塩素化物の性質 | | | | ゲーマン試験 | | 圧縮 永久歪 25%comp CS % |
|-------|-------------|-----------------------|---------|---------------------|------------------------|----------|------------------------------|
| | M100 MPa | T _b MPa | 伸び % | T _g ℃ | T ₂ 温度 ℃ | 凍結点 ℃ | |
| 実施例 1 | 1.20 | 6.06 | ≥1600 | -25 | -28 | -62 | 29 |
| 実施例 2 | 1.05 | 4.97 | ≥1600 | -26 | -32 | -64 | 24 |
| 実施例 3 | 1.04 | 3.62 | ≥1600 | -25 | -28 | -62 | 29 |
| 実施例 4 | 0.94 | 3.42 | ≥1600 | -26 | -30 | -63 | 25 |
| 実施例 5 | 1.20 | 6.00 | ≥1600 | -25 | -28 | -61 | 26 |
| 比較例 1 | 1.32 | 8.34 | 1200 | -22 | -24 | -57 | 38 |
| 比較例 2 | 2.50 | 10.0 | 1000 | -20 | -23 | -56 | 38 |

【0028】

実施例の条件にて得た塩素化ポリエチレンは、引張試験における伸びがいずれも1600%以上でかつ100%モジュラスの値も低く、柔軟性に富んでいた。また、ガラス転移温度も-25℃以下と低温における柔軟性が良かった。一方、比較例の条件で得られた塩素化ポリエチレンは、柔軟性が劣り、ガラス転移温度も-25℃を超えており、低温での柔軟性が劣っていた。

【0029】

さらに架橋ゴムの低温での特性を調べるために、以下の実験を行った。

得られた塩素化ポリエチレン100質量部に、酸化マグネシウム（協和化学工業（株）製 キヨウワマグ150-1）を10質量部、カーボンブラック（昭和キヤボット（株）製 ショウブラックMAF・G）を50質量部、可塑剤（新日本理化（株）製 サンソサイザードOS）を40質量部加えパンバリーミキサーにて混練した。その後架橋促進剤として1, 3, 5-トリチオシアヌル酸（大内新興化学（株）製 TCA-D）を2.5質量部、架橋剤として2-メルカプトベンゾチアゾールのジシクロヘキシリアミン塩（大内新興化学（株）製 MDC A）を1.5質量部加え、ロールにて混練した。

さらに架橋するため、プレスにて180℃で6分、オーブンにて150℃で3時間加温し、サンプルを得た。

【0030】

以上で得たサンプルをゲーマン試験（JIS-K6301）を行い、比モジュラスのT2温度（常温における剛性率の2倍となる温度）およびT5温度を比較した。

また、実施例の条件で得られた塩素化ポリエチレンの架橋ゴムは、ゲーマン試験のT2温度およびT5温度が、それぞれ-25℃以下、-40℃以下と低く、低温における柔軟性に富んでいた。また、圧縮永久歪も30%以下であり、低温での柔軟性とのバランスも良いものであった。

一方、比較例での架橋ゴムは、ゲーマン試験のT2温度、T5温度がそれぞれ-25℃、-40℃より高く、低温での柔軟性に劣っていた。また、圧縮永久歪も30%を超え、低温の柔軟性とのバランスも悪かった。

【0031】

【発明の効果】

本発明の製造方法により得られる塩素化ポリエチレンは、柔軟性、および低温特性に優れ、自動車、家電、建材などの分野に有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低温におけるゴム弾性、圧縮永久歪、疲労強度の優れた塩素化ポリオレフィンおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 平均粒径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下に粉碎したポリオレフィン粉体を原料として塩素化する製造方法。

【選択図】なし

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2002-271073 |
| 受付番号 | 50201392931 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第六担当上席 0095 |
| 作成日 | 平成14年 9月19日 |

<認定情報・付加情報>

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成14年 9月18日 |
|-------|-------------|

次頁無

出証特2003-3070806

特願 2002-271073

出願人履歴情報

識別番号 [000002004]

1. 変更年月日 1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住所 東京都港区芝大門1丁目13番9号
氏名 昭和電工株式会社